

**Family list****2** family member for: **JP2002231453**

Derived from 1 application

**1 ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT****Inventor:** SATO YOSHIHARU; SATO HIDEKI; (+2) **Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP**EC:** **IPC:** *H01L51/50; C09K11/06; H05B33/14* (+8)**Publication info:** **JP3855675B2 B2** - 2006-12-13**JP2002231453 A** - 2002-08-16

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

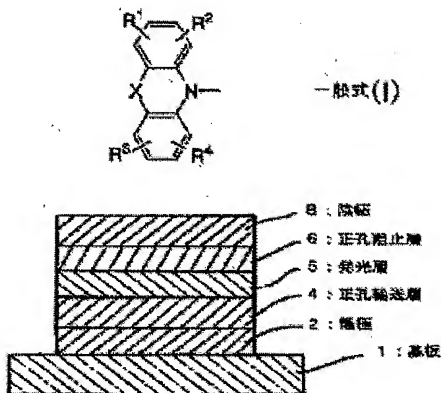
## ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

Patent number: JP2002231453  
 Publication date: 2002-08-16  
 Inventor: SATO YOSHIHARU; SATO HIDEKI; ICHINOSAWA AKIKO; FUGONO MASAYO  
 Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP  
 Classification:  
 - international: **H01L51/50; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22; H01L51/50; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22; (IPC-1-7): H05B33/14; C09K11/06; H05B33/22**  
 - european:  
 Application number: JP20010112894 20010411  
 Priority number(s): JP20010112894 20010411; JP20000364309 20001130

Report a data error here

## Abstract of JP2002231453

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve light emitting efficiency of an element, and to sufficiently secure driving stability in an organic electroluminescence element using phosphorescence emission. **SOLUTION:** This organic electroluminescence element includes at least a light emitting layer 5 sandwiched by an anode 2 and a cathode 8 on a substrate 1. The light emitting layer 5 includes a compound having a group expressed by the following general equation (1), and an organic metallic complex including at least one metal selected from a periodic table 7 or 11 group. (General formula I) (In the formula I, R1 to R4 respectively independently represent a hydrogen atom or an optional substituent, and R1 and R2, and R3 and R4 may form a ring by respectively adjacent mutual substituents. X represents an oxygen atom or a sulfur atom).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-231453

(P 2 0 0 2 - 2 3 1 4 5 3 A)

(43) 公開日 平成14年8月16日 (2002. 8. 16)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H05B 33/14		H05B 33/14	B 3K007
C09K 11/06	660	C09K 11/06	660
H05B 33/22		H05B 33/22	B
			D

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全23頁)

(21) 出願番号 特願2001-112894 (P 2001-112894)

(22) 出願日 平成13年4月11日 (2001. 4. 11)

(31) 優先権主張番号 特願2000-364309 (P 2000-364309)

(32) 優先日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968  
三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐藤 佳晴  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 秀樹  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100086911  
弁理士 重野 剛

最終頁に続く

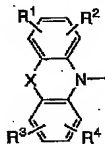
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 燐光発光を利用した有機電界発光素子において、素子の発光効率を改善すると共に、駆動安定性を十分に確保する。

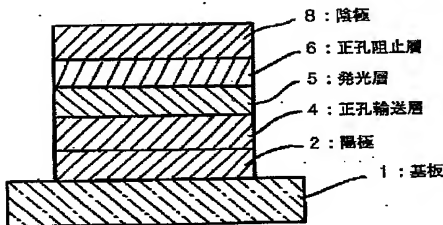
【解決手段】 基板1上に、陽極2及び陰極8により挟持された発光層5を少なくとも含む有機電界発光素子。発光層5は、下記一般式(I)で表わされる基を有する化合物と、周期表7ないし11族から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体とを含有する。

【化27】



(I)

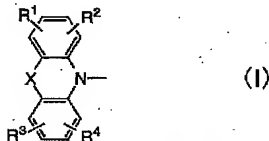
(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は各々独立に、水素原子または任意の置換基を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>はそれぞれ隣接する置換基同士で環を形成してもよい。Xは酸素原子または硫黄原子を示す。)



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、発光層が、下記一般式 (I) で表わされる基を有する化合物と、周期表 7 ないし 11 族から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体とを含有することを特徴とする有機電界発光素子。

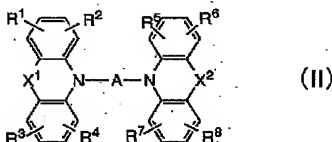
## 【化 1】



(式中、 $R^1 \sim R^5$  は各々独立に、水素原子または任意の置換基を表し、 $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^3$  と  $R^4$  はそれぞれ隣接する置換基同士で環を形成してもよい。X は酸素原子または硫黄原子を示す。)

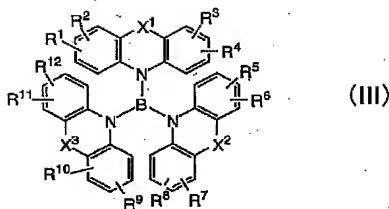
【請求項 2】 前記一般式 (I) で表わされる基を有する化合物が、下記一般式 (II) または (III) で表わされる化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

## 【化 2】



(式中、 $R^1 \sim R^6$  は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、 $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^3$  と  $R^4$ 、 $R^5$  と  $R^6$  はそれぞれ隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 $X^1$  および  $X^2$  は各々独立に、酸素原子または硫黄原子を示し、A は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基からなる 2 個の連結基を示す。)

## 【化 3】



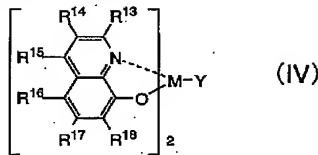
(式中、 $R^1 \sim R^{12}$  は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、 $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^3$  と  $R^4$ 、 $R^5$  と  $R^6$ 、 $R^7$  と  $R^8$ 、 $R^9$  と  $R^{10}$ 、 $R^{11}$  と  $R^{12}$  はそれぞれ隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 $X^1 \sim X^2$  は各々独立に、酸素原子または硫黄原子を示し、B は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基からなる 3 個の連結基を示す。)

【請求項 3】 周期表 7 ないし 11 族から選ばれる少なくとも一つの金属が、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる金属であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】 前記発光層と陰極との間に正孔阻止層が設けられていることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】 前記正孔阻止層が下記一般式 (IV) で表わされる化合物を含むことを特徴とする請求項 4 に記載の有機電界発光素子。

## 【化 4】

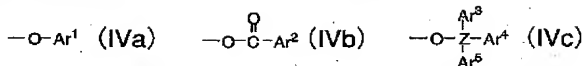


(式中、 $R^1 \sim R^{18}$  は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。M はアルミニウム、ガリウムおよびインジウムから選ばれる金属原子を表す。

一般式 (IV) 中、Y は以下に示す一般式 (IVa)、(IV

b)、(IVc)のいずれかで表される。)

【化5】



(式中、Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>4</sup>は各々独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、Zはシリコンまたはゲルマニウムを表す。)

【請求項6】 発光層と陰極との間に正孔輸送層が設けられていることを特徴とする請求項1ないし5いずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【請求項7】 正孔阻止層と陰極との間に電子輸送層が設けられていることを特徴とする請求項1ないし6いずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要(50～1000Hz)、
  - 2) 駆動電圧が高い(～200V)、
  - 3) フルカラー化が困難(特に青色)、
  - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

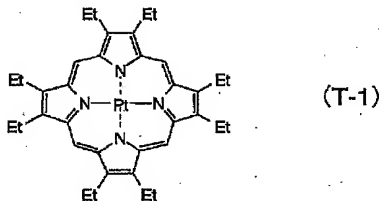
【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発( Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

【0004】上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ(3-アルキルチオフェン)等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子の開発も行われている。

【0005】素子の発光効率を挙げる試みとして、蛍光ではなく燐光を用いることも検討されている。燐光を用いる、即ち、三重項励起状態からの発光を利用すれば、従来の蛍光(一重項)を用いた素子と比べて、3倍程度の効率向上が期待される。この目的のためにクマリン誘導体やベンゾフェノン誘導体を発光層とすることが検討されたが(第51回応用物理学会連合講演会、28a-PB-7、1990年)、極めて低い輝度しか得られなかった。その後、三重項状態を利用する試みとして、ユーロビウム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。最近、以下に示す白金錯体(T-1)を用いることで、高効率の赤色発光が可能なが報告された(Nature, 395巻, 151頁, 1998年)。その後、以下に示すイリジウム錯体(T-2)を発光層にドーブすることで、さらに緑色発光で効率が大きく改善されている( Appl. Phys. Lett., 75巻, 4頁, 1999年)。

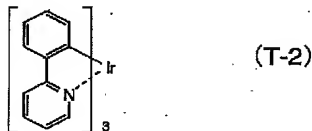
【0006】

【化6】



【0007】

【化7】



【0008】

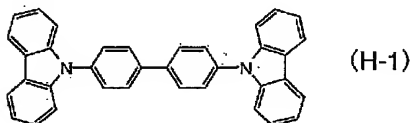
【発明が解決しようとする課題】有機電界発光素子をフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。しかしながら、前述の燐光分子を用いた高効率の有機電界発光素子では、駆動安定性が実用には不十分であるのが現状である(Jpn. J. Appl. Phys., 38巻, L1502頁, 1999年)。

【0009】上記の駆動劣化の主原因は、基板/陽極/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層/陰極、の素子構造において、発光層の薄膜形状の劣化によると推定される。この薄膜形状の劣化は、素子駆動時の発熱

等による有機非晶質薄膜の結晶化（または凝集）等に起因すると考えられている。この耐熱性の低さは材料のガラス転移温度（以下Tgと略す）の低さに由来すると考えられる。前記文献（Appl. Phys., Lett., 75巻, 4頁, 1999年）記載の燐光分子を用いた素子では、発光層におけるホスト材料として以下に示すカルバゾール化合物（H-1）を使用しているが、この化合物は対称性がよく分子量が小さいために、容易に結晶化・凝集して薄膜形状が劣化する。

【0010】

【化8】



【0011】このように発光層の薄膜形状が安定でないことは、素子の駆動寿命が短くなり、耐熱性も低下するという悪影響をもたらす。

【0012】上述の理由から、燐光分子を用いた有機電界発光素子においては、実用化に向けて素子の駆動安定性に大きな問題を抱えているのが実状である。

【0013】有機電界発光素子の駆動安定性及び耐熱性が改善されないことは、フラットパネル・ディスプレイ等の表示素子や照明等の応用を考える上で望ましくない特性である。

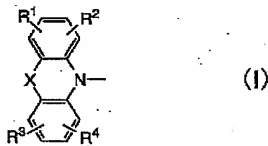
【0014】本発明者は上記実状に鑑み、高効率かつ高い駆動安定性を有する有機電界発光素子を提供することを目的として鋭意検討した結果、発光層に特定の化合物を用いることで、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の要旨は、基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、発光層が、下記一般式（I）で表わされる基を含有する化合物と、周期表7ないし11族から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体とを含有することを特徴とする有機電界発光素子に存する。

【0016】

【化9】



【0017】（式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は各々独立に、水素原子または任意の置換基を表わし、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は

それぞれ隣接する置換基同士で環を形成してもよい。Xは酸素原子または硫黄原子を示す。）

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機電界発光素子について詳細に説明する。

【0019】本発明では、発光層に前記一般式（I）で表される基を有する化合物と、周期表7ないし11族から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体との二成分を用いることが特徴であるが、通常前記一般式

10 (I) で表される基を有する化合物を主成分として、後者の有機金属錯体を副成分として配合するのが好ましい。

【0020】ここで、「主成分」とは、発光層中に50重量%以上含まれていることを意味し、「副成分」とは50重量%未満含まれていることを意味する。

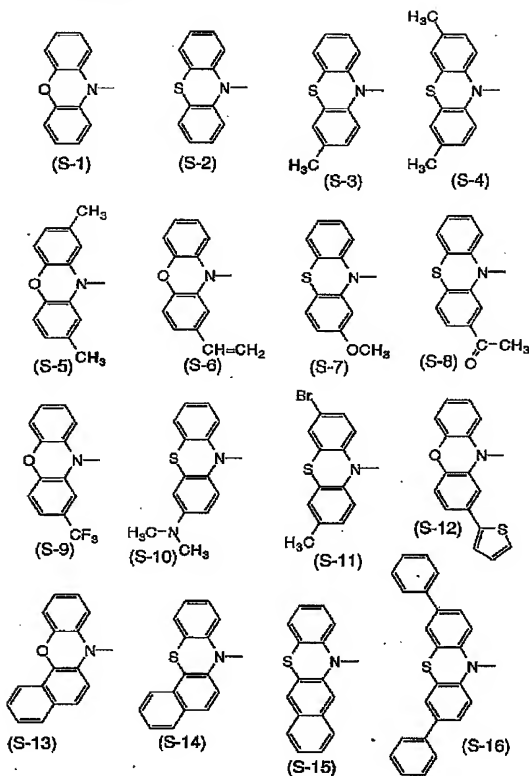
【0021】好ましくは、一般式（I）で表される基を有する化合物に対して、有機金属錯体の含有率が0.1～30重量%であることが望ましい。

20 【0022】まず、本発明において、発光層の成分として用いる前記一般式（I）で表される基を含有する化合物について説明する。前記一般式（I）において、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は各々独立に、水素原子または任意の置換基を表わし、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>はそれぞれ隣接する置換基同士で、ベンゼン環、シクロヘキサン環等形成してもよく、またXは酸素原子または硫黄原子を示す。

【0023】R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、具体的には、水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；フェノキシ基、ベンジロキシ基などのアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等のα-ハロアルキル基；水酸基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していてもよいチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表わし、前記置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；フェノキシ基、ベンジロキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、アセチル基等のアシル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基が挙げられる。なお、上述の置換基のうち、炭素数1～6のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカ

ルボニル基は、直鎖であっても分岐していてもよい。以下の置換基の例示においても同様である。

【0024】前記一般式（I）で表わされる基の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。



【0026】前記一般式（I）で表される基を有する化合物は、低分子であっても高分子であってもよい。高分子の場合は、主鎖に含有されていてもよいし、また、側鎖として含有されていてもよい。

【0027】この化合物は分子重400～1200程度の低分子化合物である場合が好ましく、一般式（I）で表される基を有する化合物は、化合物全体としての環の合計数が6～20であるのが好ましく、より好ましくは7～18である。また、一般式（I）で表される基を有する化合物は、分子内に一般式（I）で表される単位を2～3個有している化合物が好ましい。

【0028】中でも、一般式（I）で表される基は、前記（S-1）あるいは（S-2）であるのが好ましく、一般式（I）で表される基を有する化合物は、下記一般式（II）または（III）で表される化合物であることが

い。

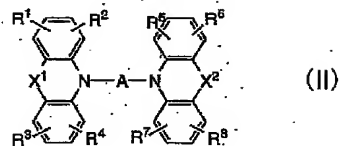
【0025】

【化10】

好ましい。

【0029】

【化11】

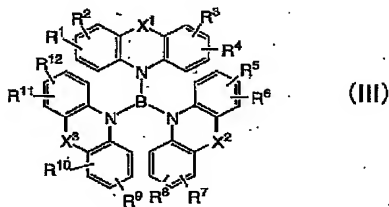


【0030】（式中、 $R^1 \sim R^8$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、

置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^7$ と $R^8$ はそれぞれ隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 $X^1$ および $X^2$ は各々独立に、酸素原子または硫黄原子を示し、Aは置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基からなる2価の連結基を示す。)

【0031】

【化12】



【0032】(式中、 $R^1 \sim R^{12}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^7$ と $R^8$ 、 $R^9$ と $R^{10}$ 、 $R^{11}$ と $R^{12}$ はそれぞれ隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 $X^1 \sim X^2$ は各々独立に、酸素原子または硫黄原子を示し、Bは置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基からなる3価の連結基を示す。)

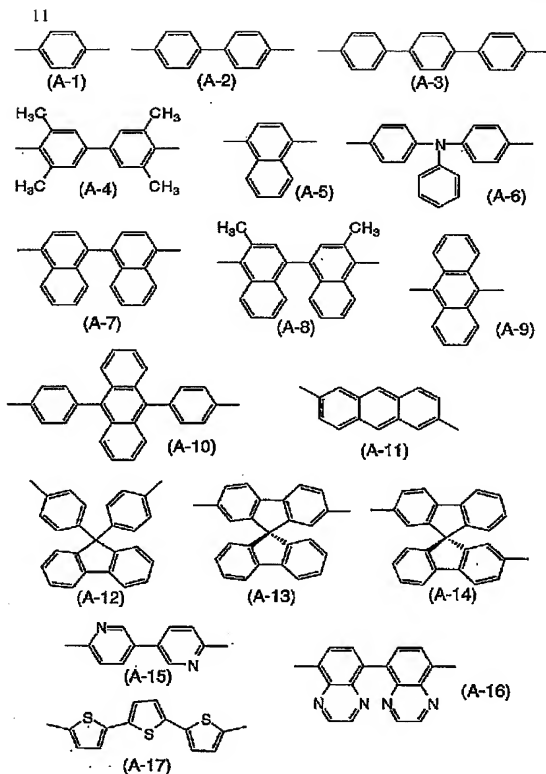
【0033】前記一般式(II)において、 $R^1 \sim R^8$ は

各々独立に、水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；フェノキシ基、ベンジロキシ基などのアリーロキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等の $\alpha$ -ハロアルキル基；水酸基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していてもよいチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表わし、前記置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジロキシ基などのアリーロキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、アセチル基等のアシル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基を示す。 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^7$ と $R^8$ はそれぞれ隣接する置換基同士で、ベンゼン環、シクロヘキサン環等を形成してもよい。 $X^1 \sim X^2$ は各々独立に、酸素原子または硫黄原子を示す。Aは置換基を有していてもよい芳香族芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基からなる2価の連結基を示す。連結基Aの好ましい例を以下に示す。

【0034】

【化13】





【0035】 これらの中でも、連結基Aは、(A-2)、(A-6)、(A-8)、(A-10)あるいは(A-12)が好ましい。そして、これら連結基Aを有し、環構造として(S-1)または(S-2)を有する化合物であるものが最も好ましい。

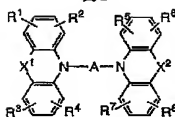
【0036】 前記一般式(II)で表わされる化合物の好ましい具体例を表1に示すが、これらに限定するものではない。

【0037】

【表1】

13

表 1



化合物番号	R <sup>1</sup> ~R <sup>4</sup> 置換部分	R <sup>5</sup> ~R <sup>8</sup> 置換部分	連結基 A
(II-1)	(S-1)	(S-1)	(A-1)
(II-2)	(S-2)	(S-2)	(A-1)
(II-3)	(S-1)	(S-1)	(A-2)
(II-4)	(S-2)	(S-2)	(A-2)
(II-5)	(S-3)	(S-3)	(A-2)
(II-6)	(S-1)	(S-2)	(A-2)
(II-7)	(S-4)	(S-4)	(A-2)
(II-8)	(S-5)	(S-5)	(A-2)
(II-9)	(S-6)	(S-6)	(A-2)
(II-10)	(S-7)	(S-7)	(A-2)
(II-11)	(S-8)	(S-8)	(A-2)
(II-12)	(S-2)	(S-8)	(A-2)
(II-13)	(S-10)	(S-10)	(A-2)
(II-14)	(S-11)	(S-11)	(A-2)
(II-15)	(S-12)	(S-12)	(A-2)
(II-16)	(S-13)	(S-13)	(A-2)
(II-17)	(S-13)	(S-2)	(A-2)
(II-18)	(S-14)	(S-14)	(A-2)
(II-19)	(S-13)	(S-14)	(A-2)
(II-20)	(S-15)	(S-15)	(A-2)
(II-21)	(S-2)	(S-16)	(A-2)
(II-22)	(S-16)	(S-16)	(A-2)
(II-23)	(S-1)	(S-1)	(A-3)
(II-24)	(S-2)	(S-2)	(A-3)
(II-25)	(S-1)	(S-1)	(A-4)
(II-26)	(S-2)	(S-2)	(A-4)
(II-27)	(S-2)	(S-2)	(A-5)

【0038】

【表2】

14

表 1 (つづき)

化合物番号	R <sup>1</sup> ~R <sup>4</sup> 置換部分	R <sup>5</sup> ~R <sup>8</sup> 置換部分	連結基 A
(II-28)	(S-1)	(S-1)	(A-6)
(II-29)	(S-2)	(S-2)	(A-6)
(II-30)	(S-3)	(S-3)	(A-6)
(II-31)	(S-1)	(S-1)	(A-7)
(II-32)	(S-2)	(S-2)	(A-7)
(II-33)	(S-1)	(S-1)	(A-8)
(II-34)	(S-2)	(S-2)	(A-8)
(II-35)	(S-3)	(S-3)	(A-8)
(II-36)	(S-1)	(S-1)	(A-9)
(II-37)	(S-2)	(S-2)	(A-9)
(II-38)	(S-1)	(S-1)	(A-10)
(II-39)	(S-2)	(S-2)	(A-10)
(II-40)	(S-1)	(S-2)	(A-10)
(II-41)	(S-3)	(S-3)	(A-10)
(II-42)	(S-4)	(S-4)	(A-10)
(II-43)	(S-7)	(S-7)	(A-10)
(II-44)	(S-10)	(S-10)	(A-10)
(II-45)	(S-13)	(S-13)	(A-10)
(II-46)	(S-14)	(S-14)	(A-10)
(II-47)	(S-1)	(S-2)	(A-11)
(II-48)	(S-2)	(S-2)	(A-11)
(II-49)	(S-1)	(S-1)	(A-12)
(II-50)	(S-2)	(S-2)	(A-12)
(II-51)	(S-2)	(S-2)	(A-13)
(II-52)	(S-2)	(S-2)	(A-14)
(II-53)	(S-2)	(S-2)	(A-15)
(II-54)	(S-1)	(S-1)	(A-16)
(II-55)	(S-2)	(S-2)	(A-17)

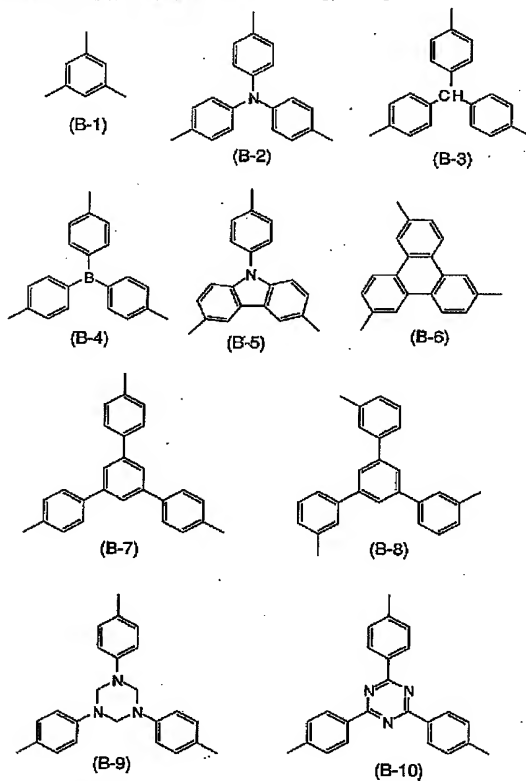
【0039】前記一般式 (III) において、R<sup>1</sup>~R<sup>11</sup> は各々独立に、水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数 1~6 のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1~6 のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数 1~6 のアルコキシカルボニル基；フェノキシ基、ベンジロキシ基などのアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等の α-ハロアルキル基；水酸基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していてもよいチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表わし、前記置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数 1~6 のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数 1~6 のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1~6 のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジロキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、アセチル基等のアシル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基を示す。R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> と R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> と R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> と R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> と R<sup>10</sup>、

R<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>はそれぞれ隣接する置換基同士で、ベンゼン環、シクロヘキサン環等を形成してもよい。X<sup>1</sup>～X<sup>3</sup>は各々独立に、酸素原子または硫黄原子を示す。Bは置換基を有していてもよい芳香族芳香族炭化水素環基または

芳香族複素環基からなる3個の連結基を示す。連結基Bの好ましい例を以下に示す。

【0040】

【化14】



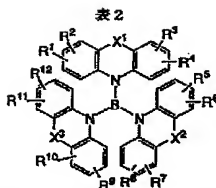
【0041】 これらの中でも連結基Bは、(B-1)、(B-2)あるいは(B-7)が好ましい。最も好ましくは、これら連結基を有し、環構造として(S-1)または(S-2)を有する場合である。

【0042】 前記一般式(III)で表わされる化合物の 40

好ましい具体例を表2に示すが、これらに限定するものではない。

【0043】

【表3】



化合物番号	R <sup>1</sup> ~R <sup>4</sup> 置換部分	R <sup>5</sup> ~R <sup>8</sup> 置換部分	R <sup>9</sup> ~R <sup>12</sup> 置換部分	連結基 B
(III-1)	(S-1)	(S-1)	(S-1)	(B-1)
(III-2)	(S-2)	(S-2)	(S-2)	(B-1)
(III-3)	(S-1)	(S-1)	(S-1)	(B-2)
(III-4)	(S-2)	(S-2)	(S-2)	(B-2)
(III-5)	(S-3)	(S-3)	(S-3)	(B-2)
(III-6)	(S-1)	(S-1)	(S-2)	(B-2)
(III-7)	(S-4)	(S-4)	(S-4)	(B-2)
(III-8)	(S-13)	(S-13)	(S-13)	(B-2)
(III-9)	(S-14)	(S-14)	(S-14)	(B-2)
(III-10)	(S-15)	(S-15)	(S-15)	(B-2)
(III-11)	(S-16)	(S-16)	(S-16)	(B-2)
(III-12)	(S-1)	(S-1)	(S-1)	(B-3)
(III-13)	(S-2)	(S-2)	(S-2)	(B-3)
(III-14)	(S-1)	(S-1)	(S-1)	(B-4)
(III-15)	(S-13)	(S-13)	(S-13)	(B-4)
(III-16)	(S-1)	(S-1)	(S-1)	(B-5)
(III-17)	(S-2)	(S-2)	(S-2)	(B-5)
(III-18)	(S-2)	(S-2)	(S-2)	(B-6)
(III-19)	(S-4)	(S-4)	(S-4)	(B-6)
(III-20)	(S-1)	(S-1)	(S-1)	(B-7)
(III-21)	(S-2)	(S-2)	(S-2)	(B-7)
(III-22)	(S-3)	(S-3)	(S-3)	(B-7)
(III-23)	(S-7)	(S-7)	(S-7)	(B-7)
(III-24)	(S-1)	(S-2)	(S-2)	(B-7)

[ 0 0 4 4 ]

【表 4】

表 2 ( つづき )

化合物番号	R <sup>1</sup> ~R <sup>4</sup> 置換部分	R <sup>5</sup> ~R <sup>8</sup> 置換部分	R <sup>9</sup> ~R <sup>12</sup> 置換部分	連結基 B
(III-25)	(S-10)	(S-10)	(S-10)	(B-7)
(III-26)	(S-13)	(S-13)	(S-13)	(B-7)
(III-27)	(S-14)	(S-14)	(S-14)	(B-7)
(III-28)	(S-15)	(S-15)	(S-15)	(B-7)
(III-29)	(S-16)	(S-16)	(S-16)	(B-7)
(III-30)	(S-1)	(S-1)	(S-1)	(B-8)
(III-31)	(S-2)	(S-2)	(S-2)	(B-8)
(III-32)	(S-1)	(S-1)	(S-1)	(B-9)
(III-33)	(S-2)	(S-2)	(S-2)	(B-9)
(III-34)	(S-1)	(S-1)	(S-1)	(B-10)
(III-35)	(S-2)	(S-2)	(S-2)	(B-10)
(III-36)	(S-13)	(S-13)	(S-13)	(B-10)
(III-37)	(S-14)	(S-14)	(S-14)	(B-10)

【0045】なお、前記一般式 (I) で表される基を有する化合物は、発光層中に 1 種のみが含まれていてもよく、2 種以上が含まれていてもよい。

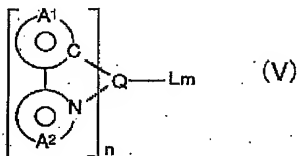
【0046】本発明では、発光層中、このような化合物と共に、周期表 7 ないし 11 族から選ばれた金属を含有

する有機金属錯体を含有することが特徴である。この有機金属錯体としては、好ましくは、金属原子として、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金を含有するものが挙げられる。これらの有機金属錯体は下記一般式 (V) で表さ

れる有機金属錯体であるのが好ましい。

【0047】

【化15】



【0048】〈式中、 $A^1$  は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、好ましくは、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、チエニル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基を表し、前記置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、アセチル基等のアシル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基を示す。 $A^2$  は置換基を有していてもよい窒素を複素環を形成する原子として含有する芳香族複素環基を表わし、好ましくは、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジン基、トリアジン基、ベンゾチアゾール

基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾイミダゾール基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリン基、フェナントリジン基を表わし、前記置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ

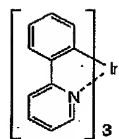
10 基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、アセチル基等のアシル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基を示す。環 $A^1$ と環 $A^2$ は一つの縮合環を形成してもよく、このようなものとしては、例えば7,8-ベンゾキノリン基等が挙げられる。Qは周期表7ないし11族から選ばれる金属であり、好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金を示す。Lは2座型の配位子を表し、好ましくは、アセチルアセトナート等のβ-ジケト型の配位子から選ばれる。m及びnは整数を表し、Qが二価金属の場合は、 $n=2$ 、 $m=0$ であり、Qが三価金属の場合は、 $n=3$ かつ $m=0$ 、もしくは、 $n=2$ かつ $m=1$ である。）

【0049】前記一般式(V)で示される有機金属錯体の具体例を以下に示すが、何ら下記の化合物に限定されるものではない。

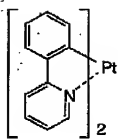
【0050】

【化16】

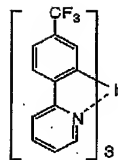
21



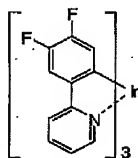
(T-2)



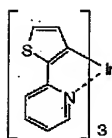
(T-3)



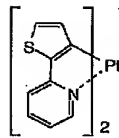
(T-4)



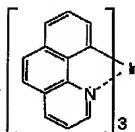
(T-5)



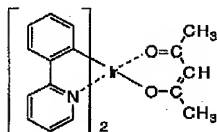
(T-6)



(T-7)



(T-8)

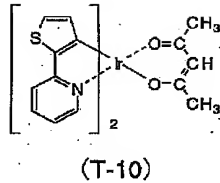


(T-9)

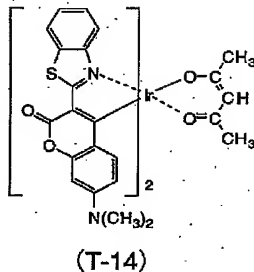
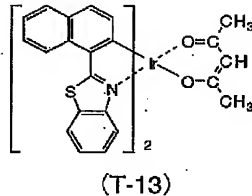
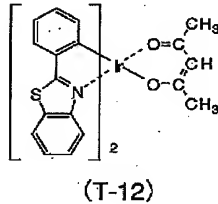
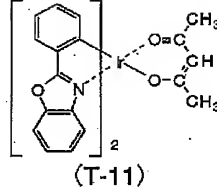
【 0 0 5 1 】

【 化 1 7 】

23



24



【0052】これらの有機金属錯体は1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0053】前記一般式(V)で表わされる有機金属錯体等の有機金属錯体が発光層中に含有される量は、一般式(I)で表される基を有する化合物に対して0.1~30重量%の範囲にあることが好ましい。この含有量が0.1重量%以下では素子の発光効率向上に寄与できず、30重量%を超えると有機金属錯体同士が2量体を形成する等の濃度消光が起き、発光効率の低下に至る。有機金属錯体は、発光層中に膜厚方向に対して部分的に含まれていてもよく、また、不均一に分布していてもよい。

【0054】以下、本発明の有機電界発光素子の構造について、図面を参照しながら説明する。

【0055】図1~3は本発明の有機電界発光素子の実施の形態を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は陽極バッファ層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は正孔阻止層、7は電子輸送層、8は陰極を各々表わす。

【0056】基板1は有機電界発光素子の支持体となる

ものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0057】基板1上には陽極2が設けられる。陽極2は正孔輸送層4への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極2は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極2の形成は通

常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などを用いる場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板 1 上に塗布することにより陽極 2 を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は、電解重合により直接基板 1 上に薄膜を形成したり、基板 1 上に導電性高分子を塗布して陽極 2 を形成することもできる (Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。陽極 2 は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極 2 の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~100nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合は陽極 2 は基板 1 と同一でもよい。また、さらには上記の陽極 2 の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0058】陽極 2 の上には正孔輸送層 4 が設けられる。正孔輸送層 4 の材料に要求される条件としては、陽極 2 からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが挙げられる。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層 5 に接するために発光層 5 からの発光を消光したり、発光層 5 との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させないことが求められる。上記の一般的な要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに耐熱性が要求されるため、Tgとして85℃以上の値を有する材料が望ましい。

【0059】このような正孔輸送材料としては、例えば、4,4'-ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニルで代表される 2 個以上の 3 級アミンを含む 2 個以上の縮合芳香族環が空素原子に置換した芳香族ジアミン (特開平 5-234681号公報)、4,4',4"-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物 (J. Lumina., 72-74巻, 985頁, 1997年)、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物 (Chem. Commun., 2175頁, 1996年)、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物 (Synth. Metals, 91巻, 209頁, 1997年) 等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0060】上記の化合物以外に、正孔輸送層 4 の材料として、ポリビニルカルbazol、ポリビニルトリフェニルアミン (特開平 7-53953号公報)、テトラフェニルベンジンを含有するポリアリレーンエーテルサルホ

ン (Polym. Adv. Tech., 7巻, 33頁, 1996年) 等の高分子材料が挙げられる。

【0061】正孔輸送層 4 を塗布法で形成する場合は、正孔輸送材料の 1 種または 2 種以上に、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤を添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極 2 上に塗布し、乾燥して正孔輸送層 4 を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0062】正孔輸送層 4 を真空蒸着法で形成する場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-4}$  Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた、陽極 2 が形成された基板 1 上に正孔輸送層 4 を形成させる。

【0063】正孔輸送層 4 の膜厚は、通常、5~300nm、好ましくは 10~100nmである。この様に薄い膜を一樣に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0064】正孔輸送層 4 の上には発光層 5 が設けられる。発光層 5 は、電界を与えられた電極間において、陽極 2 から注入されて正孔輸送層 4 を移動する正孔と、陰極から注入されて正孔阻止層 6 を移動する電子との再結合により励起されて、強い発光を示す化合物より形成される。

【0065】発光層 5 には、一般式 (I) で表される基を有する化合物と、周期表 7 ないし 11 族から選ばれる金属を含有する有機金属錯体を用いるが、前述の如く、通常は前者を主成分とし、後者を副成分として用いる。一般式 (I) で表される基を有する化合物は、併用する有機金属錯体の励起三重項準位より高いエネルギー状態の励起三重項準位を有することが基本的に必要である。また、安定な薄膜形状を与え、高いガラス転移温度 (Tg) を有し、正孔および/または電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。さらに電気化学的かつ化学的に安定であり、トラップとなったり発光を消光したりする不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0066】発光層 5 には、さらに第三成分として、電子輸送をさらに促進する電子輸送性物質または正孔輸送をさらに促進する芳香族三級アミン化合物 (例えば、正孔輸送層の材料として列挙した化合物) などを添加しても良い。

【0067】発光層 5 の膜厚は、通常 10~200 nm、好ましくは 20~100 nmであり、正孔輸送層 4 と同様の方法にて薄膜形成される。

【0068】正孔阻止層 6 は発光層 5 の上に積層され、

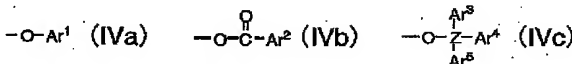
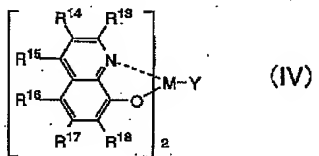


正孔輸送層 4 から移動してくる正孔を陰極に到達するのを阻止する役割と、陰極 8 から注入された電子を効率よく発光層 5 の方向に輸送することができる化合物より形成される。正孔阻止層 6 を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いことが必要とされる。正孔阻止層 6 は正孔と電子を発光層 5 内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。

【0069】このような条件を満たす正孔阻止層材料としては、下記一般式 (IV) で表わされる混合配位子錯体が挙げられる。

【0070】

【化 18】



【0073】(式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$  は各々独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、Z はシリコンまたはゲルマニウムを表す。)

【0074】前記一般式 (IV) において、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{19}$  は、好ましくは水素原子；塩素、臭素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数 1～6 のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1～6 のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数 1～6 のアルコキシカルボニル基；カルボキシル基；フェノキシ基、ベンジロキシ基などのアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等の  $\alpha$ -ハロアルキル基；水酸基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していてもよいチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表す。芳香族炭化水素環基や芳香族複素環基が置換しうる置換基としては、フッ素原子等の

【0071】(式中、 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{18}$  は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。M はアルミニウム、ガリウム、インジウムから選ばれる金属原子を表す。一般式 (IV) 中、Y は以下に示す一般式 (IVa)、(IVb)、(IVc) のいずれかで表される。)

【0072】

【化 19】

ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数 1～6 のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数 1～6 のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1～6 のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジロキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、アセチル基等のアシル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基などが挙げられる。中でも、 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{18}$  としては、より好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子またはシアノ基であり、 $\text{R}^{16}$  としてはシアノ基が特に好ましい。

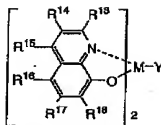
【0075】 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$  は、置換基を有していてもよいフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基またはチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表す。

【0076】前記一般式 (IV) で表わされる化合物の好ましい具体例を以下の表 3 に示すが、これらに限定するものではない。

【0077】

【表 5】

表 3



番号	M	R <sup>13</sup> ~R <sup>16</sup>	R <sup>17</sup> ~R <sup>18</sup>	Y
(HB1)	Al	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub>	—	
(HB2)	Al	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub>	—	
(HB3)	Al	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub> R <sup>16</sup> : -CH <sub>3</sub>	—	
(HB4)	Al	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub>	R <sup>18</sup> : -CN	
(HB5)	Al	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub> R <sup>16</sup> : -CH <sub>3</sub>	R <sup>18</sup> : -CN	
(HB6)	Ga	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub>	R <sup>18</sup> : -CN	
(HB7)	Al	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub>	—	
(HB8)	Ga	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub>	—	
(HB9)	Al	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub> R <sup>16</sup> : -CH <sub>3</sub>	—	
(HB10)	Al	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub> R <sup>16</sup> : -CH <sub>3</sub>	R <sup>18</sup> : -CN	
(HB11)	Al	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub>	R <sup>18</sup> : -Cl	

【 0 0 7 8 】

【表 6】

表 3 (つづき)

番号	M	R <sup>13</sup> ~R <sup>14</sup>	R <sup>15</sup> ~R <sup>16</sup>	Y
(HB12)	Al	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub>	—	
(HB13)	Al	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub> R <sup>14</sup> : -CH <sub>3</sub>	—	
(HB14)	Al	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub>	R <sup>15</sup> : -CN	
(HB15)	Al	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub> R <sup>14</sup> : -CH <sub>3</sub>	R <sup>15</sup> : -CN	
(HB16)	Ga	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub> R <sup>14</sup> : -CH <sub>3</sub>	R <sup>15</sup> : -CN	
(HB17)	Al	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub>	—	
(HB18)	Al	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub>	R <sup>15</sup> : -CN	
(HB13)	Al	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub> R <sup>14</sup> : -CH <sub>3</sub>	—	
(HB14)	Ga	R <sup>13</sup> : -CH <sub>3</sub> R <sup>14</sup> : -CH <sub>3</sub>	—	

【0079】尚、表中、R<sup>13</sup>~R<sup>18</sup>で特に示していないもの、あるいは「—」と表示したものは水素原子を表わす。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0080】正孔阻止材料としては、前記一般式 (IV) の混合配位子錯体の他に、以下の構造式で示される 1, 2, 4-トリアゾール環を少なくとも 1 個有する化合物を用いることができる。

【0081】

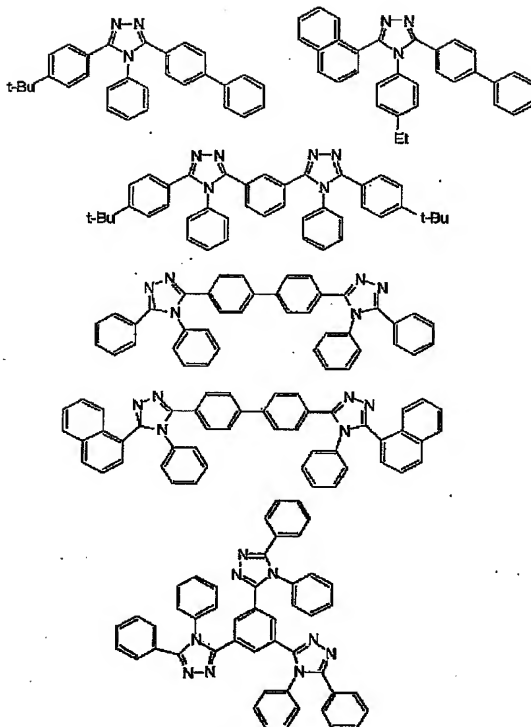
【化 20】



【0082】前記構造式で表わされる 1, 2, 4-トリアゾール環を少なくとも 1 個有する化合物の具体例を以下に示す。

【0083】

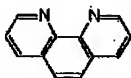
【化 21】



【0084】正孔阻止材料として、さらに、以下の構造式で示されるフェナントロリン環を少なくとも1個有する化合物が挙げられる。

【0085】

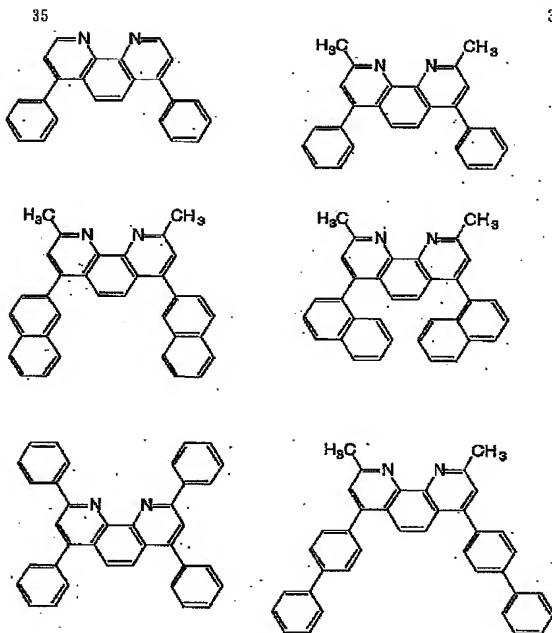
【化22】



【0086】前記構造式で表わされるフェナントロリン環を少なくとも1個有する化合物の具体例を以下に示す。

【0087】

【化23】



【0088】正孔阻止層6の膜厚は、通常、0.3～100 nm、好ましくは0.5～50nmである。正孔阻止層6も正孔輸送層4と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

【0089】陰極8は、正孔阻止層6を介して発光層5に電子を注入する役割を果たす。陰極8として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

【0090】陰極8の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す上で好ましい。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【0091】素子の発光効率をさらに向上させることを目的として、図2に示す如く、正孔阻止層6と陰極8の間に電子輸送層7を設けることが考えられる。電子輸送層7は、電界を与えられた電極間において陰極8から注入された電子を効率よく正孔阻止層6の方向に輸送する

ことができる化合物より形成される。

【0092】従って、電子輸送層7に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極8からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

【0093】このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-または5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン（米国特許第5,645,948号）、キノキサリン化合物（特開平6-207169号公報）、フェナントロリン誘導体（特開平5-331459号公報）、2-1-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛などが挙げられる。

【0094】電子輸送層6の膜厚は、通常、5～200nm、好ましくは10～100 nmである。

【0095】電子輸送層7は、正孔輸送層4と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により正孔輸送層6上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。

【0096】また、正孔注入の効率をさらに向上させ、かつ、有機層全体の陽極 2 への付着力を改善させる目的で、図 3 に示す如く、正孔輸送層 4 と陽極 2 との間に陽極バッファ層 3 を挿入することも行われている。陽極バッファ層 3 を挿入することで、初期の素子の駆動電圧が下がりと同時に、素子を定電流で連続駆動した時の電圧上昇も抑制される効果が得られる。陽極バッファ層 3 に用いられる材料に要求される条件としては、陽極 2 とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては 300℃以上、ガラス転移温度としては 100℃以上が要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極 2 からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

【0097】この目的のために、これまでに銅フタロシアニン等のフタロシアニン化合物（特開昭 63-295695 号公報）、ポリアニリン（Appl. Phys. Lett., 64 巻、124 5 頁、1994 年）、ポリチオフェン（Optical Materials, 9 巻、125 頁、1998 年）等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜（Synth. Met., 91 巻、73 頁、1997 年）や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物（J. Phys. D, 29 巻、2750 頁、1996 年）が報告されている。

【0098】陽極バッファ層 3 も、正孔輸送層 4 と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、さらに、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマ CVD 法が用いられる。

【0099】以上の様にして形成される陽極バッファ層 3 の膜厚は、通常、3~100nm、好ましくは 5~50nm である。

【0100】さらに、陰極 8 と発光層 5 または電子輸送層 7 との界面に  $\text{LiF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  等の極薄絶縁膜（膜厚 0.1~5nm）を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である（Appl. Phys. Lett., 70 巻、152 頁、1997 年；特開平 10-74586 号公報；IEEE Trans. Electron. Devices, 44 巻、1245 頁、1997 年）。

【0101】尚、図 1 とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極 8、正孔阻止層 6、発光層 5、正孔輸送層 4、陽極 2 の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い 2 枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図 2 および図 3 に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。

【0102】本発明は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極が X-Y マトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

【0103】本発明の有機電界発光素子によれば、特定の骨格を有する化合物を発光層の主成分として用い、また、熾光性の金属錯体を含有させることにより、従来の

一重項状態からの発光を用いた素子よりも発光効率が高くかつ駆動安定性においても大きく改善された素子が得られ、フルカラーあるいはマルチカラーのパネルへの応用において優れた性能を発揮できる。

【0104】

【実施例】次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0105】実施例 1

図 3 に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

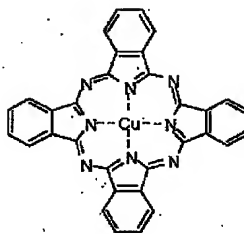
【0106】ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物

（ITO）透明導電膜を 150nm 堆積したもの（ジオマテック社製；電子ビーム成膜品；シート抵抗  $15\Omega$ ）を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて 2mm 幅のストライプにパターンニングして陽極を形成した。パターン形成した ITO 基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行って、真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が  $2 \times 10^{-4}$  Torr（約  $2.7 \times 10^{-4}$  Pa）以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。

【0107】次いで、上記装置内に配置されたモリブデンボートに入れた以下に示す銅フタロシアニン（結晶形は  $\beta$  型）を加熱して、真空度  $1.2 \times 10^{-4}$  Torr（約  $1.6 \times 10^{-4}$  Pa）、蒸着速度 0.1nm/秒で蒸着を行ない、膜厚 10nm の陽極バッファ層 3 を形成した。

【0108】

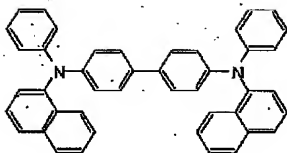
【化 24】



【0109】次に、上記装置内に配置されたセラミックるつぼに入れた、以下に示す、4,4'-ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニルをるつぼの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぼの温度は、270~260℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度  $1.1 \times 10^{-4}$  Torr（約  $1.5 \times 10^{-4}$  Pa）、蒸着速度は 0.2nm/秒で膜厚 60nm の正孔輸送層 4 を形成した。

【0110】

【化 25】



【0111】引続き、発光層 5 の主成分として、表 1 に示した化合物 (II-4) を、燐光性有機金属錯体として (T-7) で示した白金錯体を別々のセラミックろつばに設置し、2 元同時蒸着法により成膜を行った。化合物 (II-4) のろつば温度は 240~250℃に、蒸着速度は 0.2 nm/秒に制御し、白金錯体 (T-7) は 270~280℃の温度範囲に制御し、膜厚 30nm で白金錯体 (T-7) が化合物 (II-4) に対して 4.7 重量% 含有された発光層 5 を正孔輸送層 4 の上に積層した。蒸着時の真空度は  $2.0 \times 10^{-4}$  Torr (約  $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) であった。

【0112】さらに、正孔阻止層 6 として表 6 に示した化合物 (HB12) をろつば温度を 220℃として、蒸着速度 0.1 nm/秒で 10nm の膜厚で積層した。蒸着時の真空度は  $1.0 \times 10^{-4}$  Torr (約  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa) であった。

【0113】次いで、正孔阻止層 6 の上に、電子輸送層 7 として以下の構造式に示すアルミニウムの 8-ヒドロキシキノリン錯体、Al(C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NO) を同様にして蒸着した。この時のアルミニウムの 8-ヒドロキシキノリン錯体のろつば温度は 300~310℃の範囲で制御し、蒸着時の真空度は  $1.0 \times 10^{-4}$  Torr (約  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa)、蒸着速度は 0.2 nm/秒で膜厚は 35nm とした。

【0114】  
【化 26】

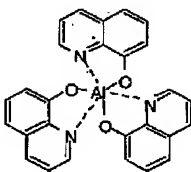


表 4

	発光効率 [lm/W] @100 cd/m <sup>2</sup>	輝度/電流 [cd/A]	電圧 [V] @100 cd/m <sup>2</sup>	発光極大波長 [nm]
実施例 1	1.6	2.8	5.4	585
比較例 1	1.0	1.8	5.8	534

【0121】比較例 2

発光層の主成分として、カルバゾール誘導体 (H-1) を用いた他は実施例 1 と同様にして素子を作製した。こ

50

【0115】上記の陽極バッファ層 3、正孔輸送層 4、発光層 5、正孔阻止層 6 及び電子輸送層 7 を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0116】ここで、電子輸送層 7 までの蒸着を行った素子を一且前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして 2mm 幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極 2 の ITO ストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層の形成時と同様にして装置内の真空度が  $2 \times 10^{-4}$  Torr (約  $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで排気した。

【0117】その後、陰極 8 として、まず、フッ化マグネシウム (MgF<sub>2</sub>) をモリブデンボートを用いて、蒸着速度 0.1 nm/秒、真空度  $4.0 \times 10^{-4}$  Torr (約  $5.3 \times 10^{-4}$  Pa) で、1.5 nm の膜厚で電子輸送層 7 の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にしてモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度 0.5 nm/秒、真空度  $1 \times 10^{-4}$  Torr (約  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa) で膜厚 40nm のアルミニウム層を形成した。さらに、その上に、陰極の導電性を高めるために銀を、同様にしてモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度 0.4 nm/秒、真空度  $1 \times 10^{-4}$  Torr (約  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa) で膜厚 40nm の銀層を形成して陰極 8 を完成させた。以上の 3 層型陰極 8 の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0118】以上の様にして、2mm×2mm のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表 4 に示す。表 4 において、発光効率は 100cd/m<sup>2</sup> での値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、電圧は 100cd/m<sup>2</sup> での値を各々示す。また、輝度-電圧特性を図 4 に、素子の発光スペクトルを図 5 に示す。発光スペクトルの極大波長は 585nm であり、白金錯体 (T-7) からのものと同定された。

【0119】比較例 1

発光層の主成分として、アルミニウムの 8-ヒドロキシキノリン錯体を用いた他は実施例 1 と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表 4 に、発光スペクトルを図 5 に示す。この素子では、白金錯体からの発光は得られず、ホストからの発光のみがみられた。

【0120】

【表 7】

の素子の輝度-電圧特性を図 4 に示す。実施例 1 と比較して、高電圧側に駆動特性がシフトした。

【0122】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の有機電界発光素子によれば、低電圧において高輝度・高効率で発光し、高温保存時の劣化の少ない素子が提供される。

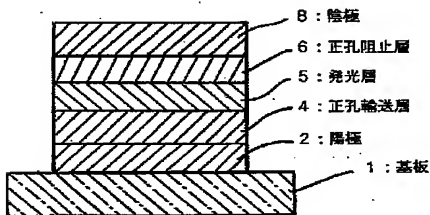
【0123】従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

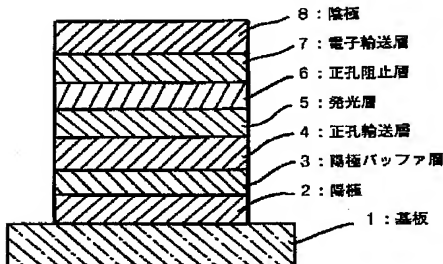
【図1】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の一例を示した模式的断面図である。

【図2】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示した模式的断面図である。

【図1】



【図3】



【図3】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示した模式的断面図である。

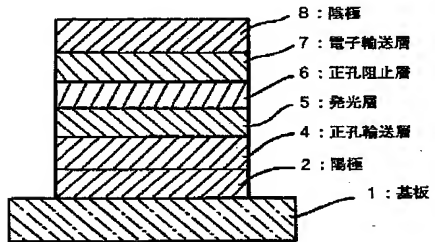
【図4】実施例1および比較例2で得られた素子の輝度-電圧特性を表す図である。

【図5】実施例1および比較例1で得られた素子の発光スペクトル図である。

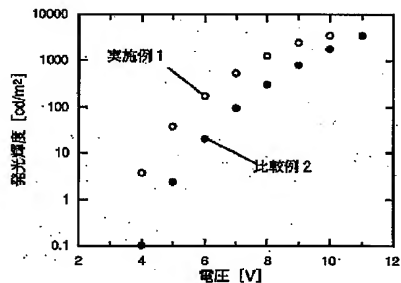
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 陰極

【図2】

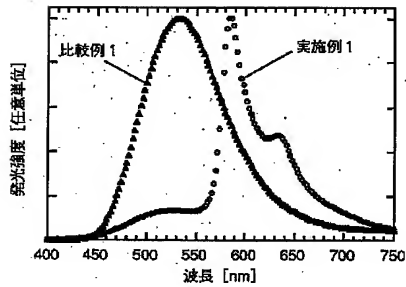


【図4】





【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 市野澤 晶子  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 谷野 真代  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内  
Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB06 AB11  
BA06 CA01 CB01 DA01 DB03  
EB00